

农作物秸秆表面特性研究

郝一男¹ 王喜明^{1*} 丁立军¹ 沈洪霞² 任志远² 赵明星¹

(1.内蒙古农业大学材料科学与艺术设计学院,呼和浩特 010018;

2.鄂尔多斯市造林总场,鄂尔多斯 014300)

摘 要 研究了菜籽秆、苡麦秆、小麦秆和向日葵秸秆的显微构造,对 4 种农作物秸秆表面采用热碱、水热、稀酸、微波、高温蒸汽等多种方法进行处理,并进行了接触角的测定。实验结果表明,以上处理方法均能减少秸秆表皮木质素的含量,使其表面粗糙度提高,固液界面张力下降,接触面积增加;经热氢氧化钠、水热、稀硫酸、乙酸、微波、高温蒸汽处理后,菜籽秆接触角分别平均降低了 36.3046°、22.9034°、22.2952°、15.3827°、19.0167°、16.5680°;苡麦秆接触角分别平均降低了 20.4242°、5.0017°、2.9163°、3.3952°、12.3357°、5.9703°;小麦秆接触角分别平均降低了 25.3517°、4.0027°、2.3433°、12.5973°、8.8697°、6.4633°;向日葵秆接触角分别平均降低了 27.1917°、3.8204°、4.4057°、6.4994°、3.7410°、3.7169°。热碱处理后秸秆的润湿性明显增强,高温处理秸秆的润湿性改善较差;小麦秆润湿性最佳,菜籽秆的润湿性最差。

关键词 农作物秸秆,显微构造,接触角

Study on the surface characteristics of crop straw

Hao Yinan¹ Wang Ximing¹ Ding Lijun¹ Shen Hongxia² Ren Zhiyuan² Zhao Mingxing¹

(1.Materials Science and Art Design College,Inner Mongolia Agricultural University,

Hohhot 010018;2.Afforestation Field of Erdos,Erdos 014300)

Abstract The microstructure of rapeseed straw, naked oats straw, wheat straw and sunflower straw were studied. 4 crop straws were treated using a variety of processing methods such as hot sodium hydroxide treatment, hydrothermal treatment, diluted acid treatment, microwave treatment and steam treatment. Contact Angles were measured by contact angle tester. The results showed that all the methods could reduce the content of lignin, increased the surface roughness, reduced the solid-liquid interfacial tension, increased the contact area. The contact angle test of rapeseed straw revealed that after treatments with hot sodium hydroxide, hydrothermal, sulfuric acid, acetic acid, microwave and steam, the contact angle decreased by 36.3046°, 22.9034°, 22.2952°, 15.3827°, 19.0167°, 16.5680° on average, respectively. The contact angle test of naked oats straw decreased by 20.4242°, 5.0017°, 2.9163°, 3.3952°, 12.3357°, 5.9703° on average, respectively. The contact angle test of wheat straw decreased by 25.3517°, 4.0027°, 2.3433°, 12.5973°, 8.8697°, 6.4633° on average, respectively. The contact angle test of sunflower straw decreased by 27.1917°, 3.8204°, 4.4057°, 6.4994°, 3.7410°, 3.7169° on average, respectively. The wettability of crop straws were obviously enhanced after treatment of hot sodium hydroxide, the wettability of straws were poor by steam treatment. The wettability of wheat straw was the best, while rapeseed straw was the worst.

Key words crop straw, microstructure, contact angle

农作物秸秆是一种宝贵的可再生资源,其综合利用是保护生态环境、节约可再生资源的需要,也是促进农业可持续发展的要求^[1-2]。当前,我国木材资

源短缺、农作物秸秆资源浪费及人造板需求膨胀,这些因素为秸秆人造板工业提供了广阔的发展空间。但是,当前秸秆人造板产业化进程缓慢,主要问题在

基金项目:内蒙古自然科学基金(2018BS03004);内蒙古科技引导基金(20131506、201501041、20140609);生物质材料科学与技术教育部重点实验室(东北林业大学)开放基金项目(SWZCL2016-10);内蒙古人才基金

作者简介:郝一男(1983-),男,高级实验师,博士,研究方向为生物质材料。

联系人:王喜明(1964-),男,教授,博士后,主要研究方向为生物质材料。

于原料特性及技术工艺复杂,以及生产成本过高导致与其他同类木质产品相比缺乏竞争力等。目前,国内外对农作物秸秆人造板的研究,主要是从胶粘剂、设备及工艺等技术角度进行探讨^[3-6]。

为了更好地使农作物秸秆变废为宝,代替木材成为制作人造板的新型绿色原材料,通过研究农作物秸秆的显微构造和表面润湿性,来确定生产人造板最适宜的秸秆种类,以在制造人造板中发挥其最大的效益,减少对环境的污染^[7-8]。本研究通过分析菜籽秸秆、莜麦秸秆、小麦秸秆和向日葵秸秆4种农作物秸秆的显微构造及其表面不同处理方法,研究4种农作物秸秆的表面润湿性能,对4种农作物秸秆在人造板的研究开发领域的有效利用具有重要的意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

菜籽秸秆、莜麦秆取自内蒙古武川县,小麦秸秆、向日葵秸秆取自内蒙古包头市土右旗;氢氧化钠、稀硫酸、乙酸等均为分析纯,天津市北联精细化学品有限公司;聚乙烯醇(99%),国药集团化学试剂有限公司。

光学显微镜(DMEX20),宁波舜宇仪器有限公司;接触角测量仪(JYSP-180型),北京金盛检测仪器有限公司。

1.2 样品制备

试样分别取自菜籽秆、莜麦秆、小麦秸秆和向日葵秸秆的中下部分节间部分,直径1cm,木质部厚约为5mm。采用切片机进行切片,用光学显微镜进行观测,目镜放大倍数为 $\times 10$,物镜放大倍数为 $\times 10$ 。将以上4种秸秆段分别浸渍在2%(wt,质量分数,下同)氢氧化钠溶液中,在60℃下加热30min后,取出冲洗至中性,在烘箱中以100℃干燥5h。将4种秸秆段分别置于恒温水浴锅内以100℃加热20min后取出,在烘箱中以100℃干燥5h。将4种秸秆切断后,分别置于2%的硫酸溶液中,浸渍24h后洗至中性,在烘箱中以100℃干燥5h。将4种秸秆分别置于2%的乙酸溶液,浸渍24h后洗至中性,在烘箱中以100℃干燥5h。将4种秸秆分别置于蒸馏水中浸渍12h,放入微波炉内,中火处理10min,在烘箱中以100℃干燥5h。将4种秸秆分别置于医用高压蒸汽灭菌锅中,设定温度120℃,压强为0.12MPa,处理50min,在烘箱中以100℃干燥5h。将7.5%聚

乙烯醇作为胶粘剂滴在切片上,利用接触角测量仪,采用三点法对不同方法处理后的4种秸秆表面接触角进行测定。

2 结果与讨论

2.1 农作物秸秆表面显微构造

图1为菜籽秸秆的显微镜照片。由图可见,菜籽秆表面呈浅黄色,类似于阔叶材中的散孔材,外表面结构杂乱无章,且不光滑,木射线丰富、极细。

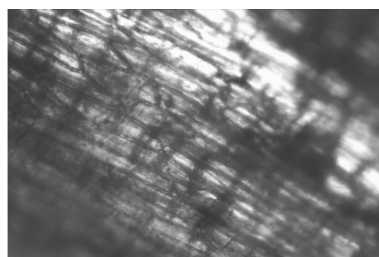


图1 菜籽秸秆的显微构造($\times 10$ 物镜 $\times 10$ 目镜下)

图2为莜麦秸秆的显微镜照片,由图可见,莜麦表面结构平整、光滑,呈淡黄色;莜麦秸秆由多层显微细胞构成的显微组织带组成,具有较长的细胞腔,这些具有中腔的显微细胞又相互联系在一起形成蜂窝状结构。

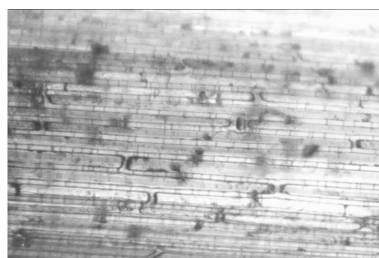


图2 莜麦秸秆的显微构造($\times 10$ 物镜 $\times 10$ 目镜下)

图3为小麦秸秆的显微镜照片,由图可见,小麦秸秆呈亮黄色,外表面结构致密、有序,且很光滑;小麦秸秆由多层显微细胞构成的显微组织带组成,具有较长的细胞腔,这些具有中腔的显微细胞又相互联系在一起形成蜂窝状结构。

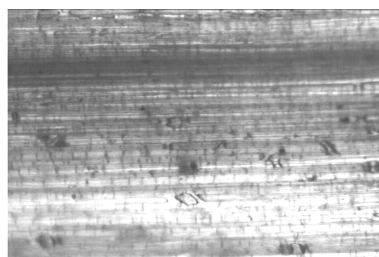


图3 小麦秸秆的显微构造($\times 10$ 物镜 $\times 10$ 目镜下)

图4为向日葵秸秆的显微镜照片,由图可见,向

向日葵秸秆表面比较光滑,颜色呈浅黄色;秸秆纤维的纤维形态、化学组分及纤维素含量与木材纤维大致相同,但木素含量较少,接近于部分阔叶材;半纤维素含量比木材纤维多,而且灰分含量高,其 pH 也高于一般木材,具有较大的酸碱缓冲容量。由于人造板生产常用的胶粘剂为脲醛树脂,这种胶粘剂在酸性条件下才会固化,氢离子浓度越高固化速度越快。为提高脲醛树脂胶的氢离子浓度,常加入氯化铵,其加入量取决于材料本身的 pH 和酸碱缓冲容量。对碱性和酸碱缓冲容量较高的材料进行胶合时,须增大酸性固化剂用量,以保证脲醛树脂胶的酸性复合工艺要求。与木材相比,向日葵秸秆的 pH 较高,其酸碱缓冲容量也较高,因此对常用胶粘剂的胶合有不利影响^[9]。

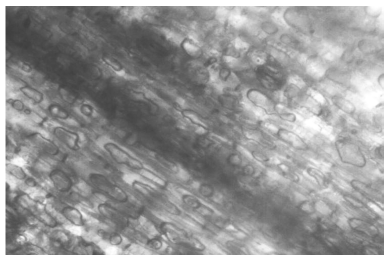


图 4 向日葵秸秆的显微构造($\times 10$ 物镜 $\times 10$ 目镜下)

2.2 农作物秸秆表面接触角的测定

分别对随机抽取的 10 根生长形态不同的麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆切片进行表面接触角(θ)测定,结果见表 1。从表 1 可以看出,小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角平均值分别为 79.6204° 、 81.665° 、 79.4352° 、 102.336° 。根据液固界面润湿接触角的判断依据, $\theta=90^\circ$ 为润

表 1 4 种农作物秸秆表面接触角 ($^\circ$)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	76.271	76.726	84.668	92.552
2	75.777	79.174	79.282	104.432
3	78.711	77.110	80.111	105.890
4	84.837	86.167	85.642	102.912
5	84.222	84.818	79.972	106.301
6	80.469	78.682	77.960	100.006
7	79.860	82.853	79.803	102.824
8	78.075	85.785	77.140	103.64
9	83.085	78.116	78.643	100.732
10	74.864	87.819	81.131	104.070
平均值	79.6204	81.665	79.4352	102.336

湿与否的标准,即 $\theta > 90^\circ$ 为不润湿, $\theta < 90^\circ$ 为润湿, θ 越小润湿性越好;对一定液体, $\theta > 90^\circ$ 的固体叫做憎液固体, $\theta < 90^\circ$ 的固体叫做亲液固体^[10]。根据实验结果,胶粘剂在小麦秸秆、向日葵秸秆和莠麦秆表面可以发生润湿,为亲液固体;而在菜籽秸秆表面不润湿,则为憎液固体。

2.2.1 碱热处理后农作物秸秆表面接触角测定

经过 NaOH 热处理后的小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角见表 2。从表 2 可以看出,4 种秸秆的接触角经过 NaOH 热处理后均降低,且接触角均小于 90° ,润湿效果较好,说明胶粘剂在 4 种秸秆表面均能发生润湿。这是因为经 NaOH 热处理后,秸秆中的 Si—O—Si 键遭到破坏^[11],能使包覆于秸秆表面的二氧化硅、蜡质层及油状薄膜溶解,表面极性增加,粗糙度提高,固液界面表面张力下降,形成许多空腔,从而使表面积增加。

表 2 碱热处理后农作物秸秆表面接触角 ($^\circ$)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	56.473	68.737	56.326	45.197
2	46.755	59.996	48.807	39.901
3	45.849	57.444	53.772	52.489
4	63.505	57.304	46.292	46.782
5	53.612	58.207	53.718	56.027
6	45.950	68.501	53.180	37.233
7	57.255	57.017	56.732	41.316
8	53.125	60.622	50.613	46.789
9	62.021	61.808	47.523	47.640
10	58.142	62.772	55.472	52.008
平均值	54.2687	61.2408	52.2435	46.5382

2.2.2 水热处理后农作物秸秆表面接触角测定

经过水热处理后的小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角见表 3。从表 3 可以看出,4 种秸秆的接触角经水热处理后均降低,且接触角均小于 90° ,说明胶粘剂在 4 种秸秆表面均能发生润湿。但是降低程度不大,因此润湿效果改善不明显。这是因为经水热处理后的秸秆表面的部分脂类化合物被溶解^[12],秸秆表面结构发生了破坏,表面形成了许多微隙和小孔,使秸秆与胶液的接触面积增大。

表 3 水热处理后农作物秸秆表面接触角 (°)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	79.905	71.969	72.578	73.112
2	78.761	80.271	71.614	84.127
3	71.959	80.652	79.668	72.206
4	72.579	81.064	72.781	73.620
5	71.917	74.306	78.667	81.555
6	78.910	72.293	78.716	79.544
7	74.513	73.915	80.403	78.790
8	79.021	77.450	71.566	81.459
9	72.218	79.709	75.770	85.892
10	76.394	75.004	74.385	84.021
平均值	75.6177	76.6633	75.6148	79.4326

2.2.3 稀硫酸处理后农作物秸秆表面接触角测定

经过稀硫酸处理后的小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角见表 4。从表 4 可以看出,4 种秸秆的接触角经过稀硫酸处理后均降低,因降低程度不大,所以润湿效果不明显;但接触角均小于 90°,说明胶粘剂在 4 种秸秆表面均能发生润湿。这是因为经稀硫酸处理后的秸秆纤维素含量下降,破坏了秸秆中芳香族化合物的结构^[13]。

表 4 稀硫酸处理后农作物秸秆表面接触角 (°)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	80.422	78.219	75.095	76.731
2	77.082	77.175	72.221	78.855
3	74.235	81.164	78.188	76.493
4	80.447	81.990	75.168	78.834
5	78.382	79.827	73.761	81.691
6	78.569	75.568	75.065	84.109
7	75.444	76.612	71.818	82.588
8	81.735	78.874	78.808	81.996
9	72.679	75.814	74.428	79.857
10	73.776	82.244	75.743	79.254
平均值	77.2771	78.7487	75.0295	80.0408

2.2.4 乙酸处理后农作物秸秆表面接触角测定

经乙酸处理后的小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角见表 5。从表 5 可以看出,4 种秸秆的接触角经乙酸处理后均降低,润湿效果较为明显;接触角均小于 90°,说明胶粘剂在 4 种秸秆表面均能发生润湿。原因与稀硫酸处理结果相同。

表 5 乙酸处理后农作物秸秆表面接触角 (°)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	66.108	77.926	69.184	87.238
2	73.767	70.448	72.219	89.368
3	65.402	80.974	67.849	85.606
4	67.137	81.988	73.115	88.030
5	68.824	74.991	72.783	88.542
6	63.086	79.569	77.171	81.969
7	72.580	82.741	76.886	86.302
8	65.243	78.571	75.839	89.764
9	66.202	80.910	72.805	83.111
10	61.882	74.580	71.507	89.603
平均值	67.0231	78.2698	72.9358	86.9533

2.2.5 微波处理后农作物秸秆表面接触角测定

经微波处理后的小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角见表 6。从表 6 可以看出,4 种秸秆的接触角经微波处理后均降低,润湿效果较为明显,且接触角均小于 90°,说明胶粘剂在 4 种秸秆表面均能发生润湿。这是因为经微波处理后的秸秆中木质素含量下降,破坏了秸秆中芳香族化合物的结构,并有脂肪酸酯和芳香族化合物析出。

表 6 微波处理后农作物秸秆表面接触角 (°)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	75.305	66.303	73.714	81.063
2	74.817	76.107	77.602	83.870
3	71.239	69.097	80.787	81.343
4	70.447	63.718	69.923	84.583
5	71.618	64.854	79.837	85.975
6	66.172	67.622	72.621	82.489
7	62.461	69.758	73.638	84.814
8	73.464	74.586	77.548	86.463
9	67.945	74.309	72.246	80.336
10	74.039	66.939	79.026	82.257
平均值	70.7507	69.3293	75.6942	83.3193

2.2.6 高温蒸汽处理后农作物秸秆表面接触角测定

经高温蒸汽处理后的小麦秸秆、莠麦秸秆、向日葵秸秆和菜籽秸秆的接触角见表 7。从表 7 可以看出,4 种秸秆的接触角经高温蒸汽处理后均降低,但降低程度不大,因此润湿效果不明显;接触角均小于 90°,说明胶粘剂在 4 种秸秆表面均能发生润湿。这是因为经高温蒸汽处理后的秸秆中木质素和纤维素

含量均降低,表面析出的脂肪酸酯发生溶解,形成了微孔结构,使固液接触面积增大。

表 7 高温蒸汽处理后农作物秸秆表面接触角 (°)

样品	小麦秸秆	莠麦秸秆	向日葵秸秆	菜籽秸秆
1	74.648	72.462	79.616	87.476
2	65.157	71.584	74.764	86.514
3	69.174	72.983	71.929	85.158
4	78.115	75.736	72.667	86.884
5	74.847	79.932	76.901	84.055
6	73.342	80.569	75.581	77.370
7	75.521	71.019	80.427	87.139
8	77.561	80.890	73.768	86.592
9	74.755	76.956	74.490	87.773
10	68.424	74.816	77.040	88.719
平均值	73.1571	75.6947	75.7183	85.768

通过测量 4 种秸秆的接触角,发现小麦秸秆在经过碱热、水热、蒸汽等处理后接触角会比未处理前小,其润湿性也随之增强,其中经过碱热处理后接触角变得最小。莠麦秸秆在经过碱热、水热、蒸汽等处理后接触角会比未处理前小,它的润湿性也随之增强,其中在经过碱热处理后接触角变得最小;未处理前向日葵秸秆接触角为 79.4352°,而在经碱热处理后骤降到 52.2435°,此时它的接触角最小,润湿性也最好,而经过水热、稀硫酸、乙酸、微波、蒸汽处理后的接触角下降不明显;未处理前菜籽秸秆接触角为 102.336°,碱热处理后为 46.5382°,变化最大,润湿性提高最为明显,而其他方法处理后效果不明显。

3 结论

(1)小麦、莠麦、向日葵、菜籽这 4 种农作物的秸秆都相对比较柔软,表面较为光滑,颜色都呈黄色。

(2)碱热处理后秸秆的润湿性明显增强,更有利于胶合,但高温处理秸秆的润湿性改善较差。

(3)通过 4 种农作物的秸秆表面接触角测定发现,小麦秸秆润湿性最佳,向日葵秸秆和莠麦秸秆的润湿性居中,菜籽秸秆的润湿性最差。

参考文献

- [1] 孟海波,韩鲁佳.秸秆物料的特性及其加工利用研究现状与应用前景[J].中国农业大学学报,2003,8(6):38-41.
- [2] 李鹏,王文杰.我国农业废弃物资源的利用现状及开发前景[J].天津农业科学,2009,15(3):46-49.
- [3] 刘振东,李贵春,杨晓梅,等.我国农业废弃物资源化利用现状与发展趋势分析[J].安徽农业科学,2012,40(26):13068-13070.
- [4] 李雅丽,付新,高锦红,等.玉米秸秆粉/HDPE 复合材料表面特性的研究[J].化工新型材料,2015,43(7):158-160.
- [5] 邓华,李淳,曾秋苑.微波辐射改性秸秆/HDPE 复合材料的界面性能[J].塑料,2010,(6):80-83.
- [6] 杨雪慧,汤丽娟,章蓉,等.农作物秸秆表面改性处理的研究进展[J].南京林业大学学报,2013,37(3):157-162.
- [7] 宋孝周,郭康权,冯德君,等.农作物秸秆特性及其重组材性能[J].农业工程学报,2009,25(7):180-184.
- [8] 钟华平,岳燕珍,樊江文.中国作物秸秆资源及其利用[J].资源科学,2003,25(4)62-67.
- [9] 张璧光.木材科学与技术研究进展[M].北京:中国环境科学出版社,2004.
- [10] 胡福增,陈国荣,杜永娟.材料表界面[M].上海:华东理工大学出版社,2016.
- [11] 高杨,郝一男,王虎军,等.不同处理方法对玉米秸秆表面性能的影响[J].包装工程,2016,37(3):13-17.
- [12] Kaparagu P, Felby C. Characterization of lignin during oxidative and hydrothermal pretreatment processes of wheat straw and comstover [J]. Bioresource Technology, 2010, 9: 3175-3181.
- [13] Salihu A, Alam M Z, AbdulKarim M I, et al. Lipase production: an insight in the utilization of renewable agricultural residues [J]. Resources, Conservation and Recycling, 2012, 58: 36-44.

收稿日期:2018-03-28

(上接第 205 页)

- [7] 李路娟,刘慧君,张磊.铅(Ⅱ)离子印迹聚合物的制备及其吸附性能的研究[J].化学通报,2011,74(6):539-544.
- [8] 苏现伐,石慧丽,朱桂芬,等.铅离子印迹聚合物的制备及特异吸附性能研究[J].冶金分析,2009,29(8):16-20.
- [9] Liu Y, Liu Z C, Wang Y, et al. A surface ion-imprinted mesoporous sorbent for separation and determination of Pb(Ⅱ) ion by flame atomic absorption spectrometry [J]. Microchim Acta, 2011, 172(3-4): 309-317.
- [10] Zhu L, Zhu Z, Zhang R, et al. Synthesis and adsorption performance of lead ion-imprinted micro-beads with combination of two functional monomers [J]. Journal of Environmental Sciences, 2011, 23(12): 1955-1961.
- [11] Li C X, Gao J, Pan J M, et al. Synthesis, characterization, and adsorption performance of Pb(Ⅱ)-imprinted polymer in nano-TiO₂ matrix [J]. Journal of Environmental Sciences,

2009, 21(2): 1722-1729.

- [12] Zhang M L, Zhang Z H, Liu Y A, et al. Preparation of core-shell magnetic ion-imprinted polymer for selective extraction of Pb(Ⅱ) from environmental samples [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 178: 443-450.
- [13] Esen C, Andac M, Bereli N, et al. Highly selective ion-imprinted particles for solid-phase extraction of Pb²⁺ ions [J]. Materials Science and Engineering C, 2009, 29(8): 2464-2470.
- [14] Teng Z G, Han Y D, Li J, et al. Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol-gel/emulsion approach [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2010, 127(1-2): 67-72.
- [15] Li C, Gao J, Pan J, et al. Synthesis, characterization, and adsorption performance of Pb(Ⅱ)-imprinted polymer in nano-TiO₂ matrix [J]. Japanese Journal of Physiological Psychology and Psychophysiology, 2009, 21(12): 1722.

收稿日期:2018-03-29

修稿日期:2018-10-09